

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283676

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/38

H01M 4/58

H01M 4/70

(21)Application number : 10-086940

(71)Applicant : FUJI FILM CELLTEC KK
FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

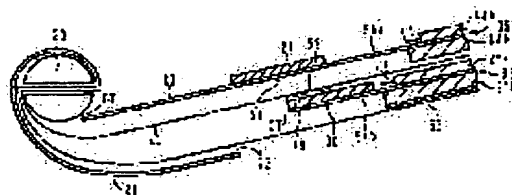
(72)Inventor : AOZUKA YASUO
SUGIYAMA TAKESHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte lithium secondary battery which has little potential unevenness and is excellent in manufacturing aptitude.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte lithium secondary battery including a positive electrode and a negative electrode, each of which has mix layers on both sides of a current collector, and a nonaqueous electrolyte, at least one of the respective current collectors 23, 27 of the positive and negative electrodes is formed as a porous current collector having one or plural holes 54a, 54b communicating the front to the back thereof, and lithium metal foil 53 is pressure bonded on the surface of the at least one of the mix layers on both sides of the porous current collector.



Best Available Copy

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283676

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/38

4/38

Z

4/58

4/58

4/70

4/70

A

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-86940

(22) 出願日 平成10年(1998)3月31日

(71) 出願人 596148593

富士フイルムセルテック株式会社

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青塚 康生

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

富士フイルムセルテック株式会社内

(72) 発明者 杉山 毅

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

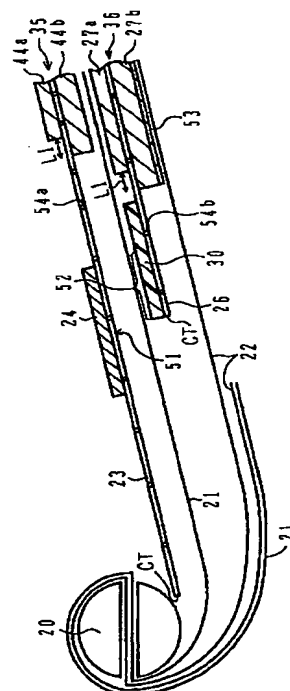
(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電位ムラが少なく、製造適性の優れた非水電解質リチウム二次電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 各々が集電体の両面に合剤層を有する正極及び負極並びに非水電解質を含む非水電解質リチウム二次電池において、該正極及び負極の集電体の少なくとも一方がその表裏面を連通する1つ又は複数の孔のある有孔集電体であり、かつ該有孔集電体上の両面の合剤層のうちの少なくとも一層の表面にリチウム金属箔が圧着されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 各々が集電体の両面に合剤層を有する正極及び負極並びに非水電解質を含む非水電解質リチウム二次電池において、該正極及び負極の集電体の少なくとも一方がその表裏面を連通する 1 つ又は複数の孔のある有孔集電体であり、かつ該有孔集電体上の両面の合剤層のうちの少なくとも一層の表面にリチウム金属箔が圧着されていることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 2】 該有孔集電体の孔の開口率が 0. 1 % 以上、1 0 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 3】 該有孔集電体の 1 つの孔の大きさが $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2$ 以上、 $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 4】 該有孔集電体の孔が貫通孔であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 5】 リチウム金属箔が圧着されているのが、有孔集電体上の合剤層の片面であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 6】 圧着させたりチウム金属箔が、圧着したリチウム金属箔が存在する面の合剤層の表面の 8 0 % 以上を被覆していることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 7】 該リチウム金属箔の厚みが $60 \mu\text{m}$ 以下、かつ厚み変動率が平均厚みに対して 2 0 % 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 8】 リチウム金属箔が圧着されている電極が負極であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 9】 対向する正極を片面にしか有さない負極の部分の合剤塗布量が、対向する正極を両面に有する負極の部分の合剤塗布量の a 倍（ここで、 $0. 3 < a < 0. 7$ ）であるとき、該リチウムの圧着量は $0. 8 \times a \sim 1. 1 \times a$ 倍であることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 1 0】 該負極が少なくとも 1 種の錫を含有する複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項 1 1】 請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載の電極とセパレーターを積層及び巻回して巻回電極群を作成した後、該巻回電極群を電池缶に挿入することを特徴とする非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【請求項 1 2】 該巻回電極群において、リチウム金属箔が圧着されているのが、負極の外側面であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の非水電解質リチウム二次電

池の製造方法。

【請求項 1 3】 該巻回電極群の最内周及び最外周に合剤層を有する電極が負極であり、最内周及び最外周部分の負極は合剤層を片面にしか有さないことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【請求項 1 4】 該巻回電極群を電池缶に挿入した後、該電池缶に電解質の注入から、電池缶をかしめて封口するまでの工程を 20°C 以下で行うことを特徴とする請求項 1 1 から 1 3 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【請求項 1 5】 該巻回電極群を電池缶に挿入、電解質を電池缶に注入、電池缶をかしめて封口した後、活性化前にエージングすることを特徴とする請求項 1 1 から 1 4 のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【請求項 1 6】 該活性化前のエージングが 20°C 以上、 60°C 以下の温度で、1 日以上 1 0 日以下行うことを特徴とする請求項 1 5 に記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、放電容量が高く製造のしやすい非水電解質リチウム二次電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】リチウムおよびリチウム合金を負極活物質とするリチウム二次電池では負極が高容量密度であることを利点とするが金属リチウムの析出（デンドライト発生）による安全上の問題とこれが原因となるサイクル寿命の低下が実用上の障害となる。これを改善するため、負極にリチウムをイオン状態で可逆的にインターカレート（挿入及び放出）する材料として各種の炭素質材料や金属酸化物材料が開発され、同じくリチウムイオンの可逆的な挿入放出が可能なりチウム含有酸化物を正極活物質に組み合わせて、いわゆるロッキングチェア型のリチウムイオン二次電池が開発され、現在汎用の 4 V 級二次電池として量産されている。

【0 0 0 3】しかしながら、負極に用いる炭素質材料や金属酸化物材料は、挿入されたリチウムが全量は放出されないという不可逆性を持つことが知られている。このため、不可逆性の低い材料の開発や予め少量のリチウムを挿入した材料の合成等が試みられている。また、国際公開番号 WO 9 6 / 2 7 9 1 0 号には金属リチウムの薄膜を短冊状に電極合剤上に貼り付けた電極を用いることが記載されている。しかしながらこの方法では、短冊状にリチウム箔を裁断したり貼り付けたりする工程上の負荷が大きいこと、リチウムを貼り付けた部分と貼り付けない部分とで、リチウムが電解液と接触して溶解し電極材料に吸蔵されるリチウムイオンの分布にばらつきが生じる等の問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は上述のような問題を解決した製造適性のある非水電解質リチウム二次電池の製造方法を提供することにある。本発明の他の課題は放電容量に優れた高容量型の非水電解質リチウム二次電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、各々が集電体の両面に合剤層を有する正極及び負極並びに非水電解質を含む非水電解質リチウム二次電池において、該正極及び負極の集電体の少なくとも一方がその表裏面を連通する1つ又は複数の孔のある有孔集電体であり、かつ該有孔集電体上の両面の合剤層のうちの少なくとも一層の表面にリチウム金属箔が圧着されていることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池により解決するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好ましい形態について列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0007】(1) 各々が集電体の両面に合剤層を有する正極及び負極並びに非水電解質を含む非水電解質リチウム二次電池において、該正極及び負極の集電体の少なくとも一方がその表裏面を連通する1つ又は複数の孔のある有孔集電体であり、かつ該有孔集電体上の両面の合剤層のうちの少なくとも一層の表面にリチウム金属箔が圧着されていることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【0008】(2) 該有孔集電体の孔の開口率が0.1%以上、10%以下であることを特徴とする項1に記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0009】(3) 該有孔集電体の1つの孔の大きさが $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ 以上、 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 以下であることを特徴とする項1または2に記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0010】(4) 該有孔集電体の孔が貫通孔であることを特徴とする項1から3のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0011】(5) リチウム金属箔が圧着されているのが、有孔集電体上の合剤層の片面であることを特徴とする項1から4のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0012】(6) 圧着させたリチウム金属箔が、圧着したリチウム金属箔が存在する面の合剤層の表面の80%以上を被覆していることを特徴とする項1から5のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0013】(7) 該リチウム金属箔の厚みが $60 \mu\text{m}$ 以下、かつ厚み変動率が平均厚みに対して20%以下であることを特徴とする項1から6のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0014】(8) リチウム金属箔が圧着されている電極が負極であることを特徴とする項1から7のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0015】(9) 対向する正極を片面にしか有さない負極の部分の合剤塗布量が、対向する正極を両面に有する負極の部分の合剤塗布量の a 倍（ここで、 $0.3 < a < 0.7$ ）であるとき、該リチウムの圧着量は $0.8 \times a \sim 1.1 \times a$ 倍であることを特徴とする項8に記載の非水電解質リチウム二次電池。

10 【0016】(10) 該負極が少なくとも1種の錫を含有する複合酸化物を含むことを特徴とする項1から9のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池。

【0017】(11) 項1から10のいずれかに記載の電極とセパレータを積層及び巻回して巻回電極群を作成した後、該巻回電極群を電池缶に挿入することを特徴とする非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

20 【0018】(12) 該巻回電極群において、リチウム金属箔が圧着されているのが、負極の外側面であることを特徴とする項11に記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【0019】(13) 該巻回電極群の最内周及び最外周に合剤層を有する電極が負極であり、最内周及び最外周部分の負極は合剤層を片面にしか有さないことを特徴とする項11または12に記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

30 【0020】(14) 該巻回電極群を電池缶に挿入した後、該電池缶に電解質の注入から、電池缶をかしめて封口するまでの工程を 20°C 以下で行うことを特徴とする項11から13のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【0021】(15) 該巻回電極群を電池缶に挿入、電解質を電池缶に注入、電池缶をかしめて封口した後、活性化前にエージングすることを特徴とする項11から14のいずれかに記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

【0022】(16) 該活性化前のエージングが 20°C 以上、 60°C 以下の温度で、1日以上10日以下行うことを特徴とする項15に記載の非水電解質リチウム二次電池の製造方法。

40 【0023】以下、本発明について詳細に説明する。本実施の形態の電池は、以下で詳述する集電体の両面に電極合剤を塗布してなる正極及び負極並びにセパレータを、セパレータが正負極を隔てるように配置して積層及び／又は巻回した電極群を、電池缶に挿入し、電解質を電池缶に注入した後封口し、適宜エージングを施して製作する。電池の形態としてはいわゆる角型、円筒型、シート状等のいずれであってよい。

50 【0024】図1は、巻回前の電極群の側面図である。巻芯20は、例えば直径が 3.5 mm であり、シート状の2枚の絶縁性セパレータ21と22の一端近傍を折り

返すように挟む。正極集電体23は、上面（内周面）に薄い正極合剤層44aが塗布され、下面（外周面）に厚い正極合剤層44bが塗布されており、先端CTの近傍の両面には正極合剤が塗布されていない。正極リード24は、正極集電体23の上の正極合剤が塗布されていない部分に接合されている。負極集電体26は、上面に薄い負極合剤層27aが塗布され、下面に厚い負極合剤層27bが塗布されており、先端CTの近傍の両面には負極合剤が塗布されていない。正極合剤層44aは、正極合剤層44bよりも巻回外側（図の右側）に長さL1だけずれ、負極合剤層27aは、負極合剤層44bよりも巻回外側に長さL1だけずれている。

【0025】正極集電体23負極集電体26は、それぞれ多数の孔54a及び54bを有する。リチウム二次電池では、リチウムイオンが負極集電体26の孔54bを通過して上面の負極合剤27aと下面の負極合剤27bとの間を自由に移動できる。正極35も同様に、孔54aを通過して正極合剤44aと44bとの間をリチウムイオンが移動できる。集電体23及び26に孔54a及び54bを設けることにより、リチウムイオンが集電体23及び26を通過できるので、正極35及び負極36の電位ムラが少なくなり、電池の性能が向上する。集電体の孔54aおよび54bは、1つでも複数でもよいが、多数が好ましい。

【0026】負極合剤27a、27bを活性化させるために、負極合剤27a、27bにLiを予備挿入する必要がある。そのため、下面（外周面）の負極合剤の表面にLi箔53を貼り付ける。その後、巻芯20を軸として電極を巻回し、巻回電極群を作成し、その巻回電極群を電池缶に挿入し、電極缶に電解質を注入し、電池缶を封口した後、エージングする。このエージング処理により、Li箔53は、下面の合剤27bに拡散し、さらに集電体の孔54bを通過して上面の負極合剤27aに拡散する。

【0027】集電体26に孔がない場合には、下面の負極合剤27bにのみLi箔53が拡散し、上面の負極合剤27aにはLi箔が拡散しない。その場合には、下面の負極合剤27b上だけではなく、上面の負極合剤27a上にもLi箔を設ける必要がある。

【0028】集電体26が孔54bを有する場合にも、両面の負極合剤27a、27b上にLi箔を設けてもよいが、量産するためには片面にのみLi箔を設ける方が工程コスト及び作業時間の点から有利である。Li箔は負極合剤27a及び27bの表面のいずれかに設けてもよい。ただし、外周面の負極合剤27b上に設けた方が、内周面の負極合剤27a上に設ける場合に比べ、エージング時にLi箔が溶けやすいので好ましい。

【0029】なお、Li箔は、正極合剤の表面に設けてもよい。集電体の材料としては、正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金

が好ましく、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金が好ましい。正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔を用いるのが特に好ましい。

【0030】集電体の形態は有孔の箔、エキスパンドメタルであってもよいし、特開昭59-18578号、同61-74268号等に記載の発泡金属、多孔質発泡金属、1~20μm程度の金属繊維からなる金属繊維シートや金網であってもよい。

【0031】上記の有孔集電体の孔は、開口率が0.1%以上、10%以下が好ましく、1%以上、10%以下が特に好ましい。有孔集電体の孔の大きさは $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ 以上、 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 以下が好ましく、 $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ 以上、 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 以下が特に好ましい。

【0032】孔は、リチウムイオンが透過（通過）できるように、集電体の表裏面を連通していることが必要である。連通する孔は、リチウムイオンが透過できる孔を意味し、直線状の貫通孔のみならず、迷路状につながった孔も含む。特に好ましいのは、リチウムイオンを短時間で集電体を透過できるようにするため、孔が集電体を貫通している場合である。

【0033】正極集電体23は、巻芯20とセパレータ21の間に挟まれて巻回される。負極集電体26は、2枚のセパレータ21と22の間に挟まれて巻回される。正極集電体23の一部51は、負極集電体26の先端CTがセパレータ21を挟んで対向する正極集電体23の部分である。部分51において、正極集電体23の巻芯20側の面に正極リード24が接合されている。すなわち、正極集電体23上で正極リード24が接合されている部分は、セパレータ21を挟んで負極集電体26の先端CTの端部と対向する。

【0034】正極リード24を正極集電体23に接合する際にバリが生じ、正極リード24に対向するセパレータ21が破損することがある。例えば、セパレータ21の厚さは1~20μmであり、正極集電体23の厚さは2~15μmである。その部分でセパレータ21が破損すると、正極集電体23と負極集電体26が短絡してしまう。そのような短絡を回避するため、以下の対策を行なう。

【0035】負極集電体26の一部52は、正極リード24が接合された正極集電体23の部分にセパレータ21を挟んで対向する負極シート36の先端CTの周辺部分である。部分52の面（表面）を絶縁性材料30で被覆する。当該CTの周辺部の表面及び裏面を覆うように絶縁性材料を被覆してもよい。絶縁性材料30は、負極集電体26の露出部に設けることが好ましいが、負極集電体26の先端CTまで負極合剤を設けて負極合剤上に絶縁性材料を設けてもよい。絶縁性材料で被覆するには、樹脂を塗布したり、絶縁テープを貼り付ければよい。絶縁性材料は、粘着性絶縁テープが好ましい。

【0036】絶縁性材料30で負極集電体26を被覆す

れば、正極リード 24 のバリがセパレータ 21 を貫通しても絶縁性材料 30 によって保護される。正極リード 24 のバリと負極集電体 26 の接触を回避することができるので、正極 35 と負極 36 の短絡を防止できる。また、巻回時に負極集電体 26 にオレが生じても、オレの部分が絶縁性材料で保護されるので、内部短絡を防止することができる。

【0037】正極シート 35 と負極シート 36 は、間にセパレータ 21、22 を挟んで、巻回機で巻回される。電極シートは、3段階に分けて徐々に厚くなるので、巻回しやすく、真円度の高い電極の巻回群を作成することができる。さらに、電極シートは、上面の電極合剤 44a 又は 27a が下面の電極合剤 44b 又は 27b よりも薄いので、巻回しやすく、真円度の高い巻回群を作成することができる。これにより、巻回時に電極シートが切断されたり、真円度の低い巻回群が作成されて、巻回群が電池缶に挿入できない不都合を防止できる。

【0038】有孔集電体を有する電極は、有孔集電体の両面に形成される合剤層の少なくとも片側にリチウム金属箔が圧着されていることが好ましい。合剤層上のリチウム金属箔の被覆量は、圧着したリチウム金属が存在する側（面）の合剤層の表面の 80% 以上であることが好ましい。被覆しているリチウム金属箔の厚みは 60 μm 以下、かつ厚み変動率が平均厚みに対して 20% 以下である場合が好ましい。特に好ましいのは、厚みが 10 ~ 40 μm で厚み変動率が 10% 以下のリチウム金属箔である。

【0039】リチウム金属箔が圧着されている電極は、負極である場合が好ましい。電極群が巻回電極群である場合には、リチウム金属箔を圧着する面は、負極の外側面であることが好ましい。積層電極群もしくは巻回電極群の最外周電極が負極である場合には、この負極の外周側合剤層は対向する正極を有さないため、外周層に圧着するリチウム金属箔の量を調節することが好ましい。対向する正極を片面にしか有さない負極部分の合剤塗布量が、対向する正極を両面に有する負極部分の合剤塗布量の a 倍であるとき、該リチウムの圧着量は $0.8 \times a$ 倍 ~ $1.1 \times a$ 倍であり、ここで、a は、 $0.3 < a < 0.7$ の関係を満足する。より好ましい a は $0.4 < a < 0.6$ である。

【0040】図 2 は、最外周及び最内周に合剤を有する電極が負極である巻回電極群を示す。正極 60p は、集電体 61p の内側面に正極合剤 62p を有し、外周面に正極合剤 63p を有する。負極 60n は、最外周及び最内周を除き、集電体 61n の内側面に負極合剤 62n を有し、外側面に負極合剤 63n を有する。この巻回電極群は、合剤層を有するのは最外周が負極 60n であり、最内周も負極 60n である。

【0041】最外周の負極 60n は、内側には正極 60p が対向しているが、外側には正極 60p が対向してい

ない。最外周の負極の集電体 61n では、正極 60p が対向する内側面にのみ負極合剤 62n を設け、正極 60p が対向しない外側面には負極合剤を設けない。仮に、最外周の負極 60n においても、集電体 61n の両側に負極合剤を設けると、外側面の負極合剤が正極 60p に対向していないため、そこから無駄なエネルギーが放出されてしまい、電池のサイクル寿命が短くなってしまう。図 2 のように、最外周の負極 60n において、内側面にのみ負極合剤 62n を設けることにより、充放電の効率を高め、サイクル寿命を長くすることができる。

【0042】最内周の負極 60n は、外側（電極群側）には正極 60p の合剤層が対向しているが、内側（中心空洞側）には正極 60p の合剤層が対向していない。最内周の負極 60n では、正極 60p の合剤層が対向する外側面にのみ負極合剤 63n を設け、正極 60p の合剤層が対向しない内側面には負極合剤を設けない。上記と同じ理由により、電池のサイクル寿命を長くすることができる。

【0043】上記のように、負極合剤にリチウムを予備挿入するために、負極の外側面の表面にリチウム箔を圧着することが好ましい。最内周及び最外周の負極部分 PA は、片面にのみ負極合剤を有し、それ以外の負極部分（中央部の負極部分）PB は、両面に負極合剤を有する。最内周及び最外周の負極部分 PA の負極合剤の量は、中央部の負極部分 PB の負極合剤の量の約 $1/2$ である。上記の圧着するリチウム箔の量は、負極合剤の量に比例することが好ましい。したがって、最内周及び最外周の負極部分 PA に圧着するリチウム箔の量は、中央部の負極部分 PB に圧着するリチウム箔の量の約 $1/2$ にするのが好ましい。例えば、中央部の負極部分 PB には所定の厚みリチウム箔を全面に圧着し、最内周及び最外周の負極部分 PA には、同じ厚みのリチウム箔を選択的に配置（たとえば、点在）するか約 $1/2$ 厚みの箔を貼り付ければよい。

【0044】最外周の負極部分では、集電体 61n 上にリチウム箔を圧着する。集電体 61n は孔を有するので、エージング処理により、その孔を通してリチウムが内側面の負極合剤 62n に拡散する。同様に、中央部の負極部分 PB では、リチウムがまず外側面の負極合剤 63n に拡散し、続いて集電体 61n の孔を通して内側面の負極合剤 62n に拡散する。

【0045】巻回電極群の最内周及び最外周の電極が正極である場合には、最内周及び最外周部分の正極は合剤層を片面にしか有さない形態であることが好ましい。

【0046】負極に圧着するリチウム箔の厚みは、負極へのリチウムの挿入量により決めることができる。リチウムの挿入は、リチウムを対極としたときに負極が 0.01V まで挿入することができるが、本実施例の形態においては、負極材料の有する不可逆容量を補償するためにリチウムを部分的に挿入する方法であり、リチウムを

対極としたときに負極が 0.3V まで挿入する方法を用いる。

【0047】リチウム金属箔としては、純度 90 重量%以上のものが好ましく、98 重量%以上のものが特に好ましい。負極シート上のリチウムの重ね合せパターンとしてはシート全面に重ね合わせるものが好ましいが、負極材料に予備挿入されたリチウムはエージングによって徐々に負極材料中に拡散するため、シート全面ではなくストライプ、枠状、円板状のいずれかの部分的重ね合わせであってもよい。ここで言う重ね合せとは、負極合剤層上に直接、または以下で説明する補助層を有するシート上にリチウム金属箔を圧着することを意味する。

【0048】リチウムを主体とした金属箔の切断、貼り付け等のハンドリング雰囲気は露点 -30℃以下 -80℃以上のドライエアー又はアルゴンガス雰囲気下が好ましい。ドライエアーの場合は露点 -40℃以下 -80℃以上がさらに好ましい。また、ハンドリング時には炭酸ガスを併用してもよい。特にアルゴンガス雰囲気の場合は炭酸ガスを併用することが好ましい。

【0049】図 3 は、シリンダ型電池の断面図である。電池の形状はシリンダ、角のいずれにも適用できる。巻芯をシリンダ形にすれば、シリンダ型電池を製造することができ、巻芯を角形にすれば、角型電池を製造することができる。電池は、セパレーター 4 と共に巻回した正極シート 3 と負極シート 2 を電池缶 1 に挿入し、電池缶 1 と負極シート 2 を電気的に接続し、電解液を注入し封口して形成する。端子キャップ 13 は正極端子を兼ね、ガスケット 7 を介して電池缶 1 の上部口に嵌合される。正極シート 3 は、正極リード 8、溶接プレート 15、防爆弁 9、電流遮断スイッチ 10、正温度係数抵抗（以下、PTC という）リング 11 を介して端子キャップ 13 に電気的に接続される。

【0050】封口体は、上から順に端子キャップ 13、PTC リング 11、電流遮断スイッチ 10、防爆弁 9 が重ねられ、ガスケット 7 に嵌入支持される。端子キャップ 13 は、電池の表面露出部分であり、防爆弁 9 は電池内側である。絶縁カバー 16 は、防爆弁 9 の上側の表面を覆う。電流遮断スイッチ 10 は、第一導通体 10a と第二導通体 10b と絶縁リング 10c を有する。

【0051】電極群は、正極シート 3 と負極シート 2 を、間にセパレーター 4 を挟んで巻回したものである。その電極群と防爆弁 9 の間に、上部絶縁板 6 が配置される。上部絶縁板 6 は、電極群と封口体を絶縁すると共に、電極群と電池缶 1 を絶縁する。電極群と電池缶 1 の間に下部絶縁板 5 を配置し、電極群と電池缶 1 を絶縁する。

【0052】PTC リング 11 は電池内温度が上昇すると抵抗が増大して電流を遮断する機能をもつ。電流遮断スイッチ 10 は、第一導通体 10a と絶縁リング 10c と第二導通体 10b の積層構造体であり、第一導通体 1

0a は防爆弁 9 側に配置され貫通孔を有し、第二導通体 10b は PTC リング 11 側すなわち端子キャップ 13 側に配置され貫通孔を有する構造である。第一導通体 10a と第二導通体 10b とは中央部で電気的に接続され、該第一導通体 10a の該接続部の周囲に肉薄部を有している。防爆弁 9 は、内圧上昇時に電極群側とは反対側へ変形できるもので、上記した第一導通体 10a の中央接続部を押し上げることができるものであれば良い。電池内の異常反応により、内圧が上昇すると防爆弁 9 が変形して電流遮断スイッチ 10 の第一導通体 10a と第二導通体 10b の接続部分を破断して電流を遮断し、さらに圧力が増加すると防爆弁 9 の肉薄部が破壊して圧力を放出する。この時電流遮断スイッチ 10 を防爆弁 9 の電極群側とは反対側に配置しているので、遮断部においてスパークが生じて、電解液蒸気への引火を原因とする電池の破裂が防止される。

【0053】正極（あるいは負極）は、正極合剤（あるいは負極合剤）を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤（あるいは負極合剤）には、正極活物質（あるいは負極材料）の他、導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であると好ましい。

【0054】以下に電極合剤に使用される材料について説明する。正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、W から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が 0.3 乃至 2.2 の化合物である。

【0055】より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が 0.3 乃至 2.2 の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し 30 モルパーセント未満の範囲で Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B などを含んでも良い。

【0056】さらに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物は、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-a}\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-b}\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-b}\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-c}\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-c}\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-c}\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-c}\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （ここで $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=1.6\sim 1.96$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）である。

【0057】最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xM

$n\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ ($x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$) が挙げられる。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0058】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。

【0059】焼成の為の詳細は、特開平6-60, 867号の段落35、特開平7-14, 579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0060】更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物とを反応させることにより合成する方法であってもよい。

【0061】正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.5\sim30\mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim1\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0062】正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500\sim1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700\sim1200^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $750\sim1000^\circ\text{C}$ である。焼成時間としては4~30時間が好ましく、さらに好ましくは6~20時間であり、特に好ましくは6~15時間である。

【0063】負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。このような負極材料の例としては金属リチウム、リチウム合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲン化合物、金属錯体、有機高分子化合物が挙げられる。これらは単独でも、組み合わせ用いてもよい。これらの負極材料の中で好ましいのは、炭素質材料、金属もしくは半金属族元素の酸化物、カルコゲンである。

【0064】負極材料の一つは、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素質材料である。炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフルリアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭

素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種の炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

【0065】これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-122066号公報、特開平2-66856号公報、同3-245473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。

【0066】炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-290844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-84516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

【0067】もう一つの負極材料である、金属もしくは半金属元素の酸化物、カルコゲン化合物は、周期律表13, 14, 15族原子と酸素若しくはカルコゲン族原子からなる化合物である。

【0068】負極材料として周期律表1, 2, 13, 14, 15族原子から選ばれる三種以上の原子を含む主として非晶質カルコゲン化合物または非晶質酸化物が特に好ましく用いられる。ここで言う主として非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。

【0069】好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0070】上記のカルコゲン化合物、酸化物は、B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Biの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。特に好ましいのは、B, Al, Si, Ge, Sn, Pの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物もしくは酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から2族の元素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む。

【0071】上記の負極材料の中で、Snを主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(1)で表される。

【0072】

一般式(1) $\text{SnM}^3_c\text{M}^4_d\text{O}_t$

式中、 M^3 はAl, B, P, Si, Geの少なくとも1種を、 M^4 は周期律表第1族元素、第2族元素の少なくとも1種を表し、 c は0.2以上、2以下の数、 d は0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、 t

は1以上6以下の数を表す。

【0073】非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0074】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましい。

【0075】本明細書における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本明細書における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。

【0076】降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0077】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0078】負極材料の化合物の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましい。寄り詳しくは、平均粒径が0.7~25μmであり、かつ全体積の60%以上が0.5~30μmであることが好ましい。また、負極材料の粒径1μm以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径20μm以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、負極の片面の合剤厚みを越えないものであることはいうまでもない。

【0079】所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出

来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。

【0080】また、負極材料の比表面積は、BET比表面積測定法での測定値が0.1~5m²/gであることが好ましい。

【0081】負極材料の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.7}、SnAl_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Rb_{0.2}O_{3.4}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.65}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.85}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}、SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}、SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}、SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.3}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.26}、SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}、

【0082】SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}、SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}、SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.06}O_{3.07}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}、SnPBa_{0.08}O_{3.58}、SnPK_{0.1}O_{3.55}、SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}、SnPCs_{0.1}O_{3.55}、SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}、SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}、SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}、SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}、SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}、

【0083】Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}、Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}、Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}、Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}、Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O

15

3.6、Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}、Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.45}、Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}、Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}、Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}、Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}、

【0084】SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}、SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}、SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}O_{3.55}、SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{4.30}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.25}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}、SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}O_{3.05}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O₃、SnSi_{0.6}B_{0.2}P_{0.2}O₃、SnSi_{0.8}Al_{0.2}O_{2.9}、SnSi_{0.8}Al_{0.3}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.85}、SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}、SnSi_{0.8}Ba_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}Ca_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}、

【0085】Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}、Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}、Sn_{0.8}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.3}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.2}Mn_{0.8}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.7}Pb_{0.3}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.2}Ge_{0.8}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}、SnSi_{0.7}B_{0.3}O_{2.85}、SnSi_{0.7}B_{0.3}Al_{0.1}O_{3.0}、SnSi_{0.5}B_{0.3}Al_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.7}、Sn_{0.8}Si_{0.6}B_{0.2}Al_{0.1}Li_{0.1}O_{2.5}、Sn_{0.8}Si_{0.6}B_{0.2}Al_{0.1}Cs_{0.1}O_{2.65}、Sn_{0.8}Si_{0.7}B_{0.1}P_{0.1}Al_{0.1}O_{2.75}、Sn_{0.8}Si_{0.5}B_{0.3}P_{0.2}Al_{0.1}O_{2.9}、Sn_{0.8}Si_{0.7}B_{0.1}P_{0.1}Al_{0.1}Li_{0.05}O_{2.78}、Sn_{0.8}Si_{0.5}B_{0.3}P_{0.1}Al_{0.1}Li_{0.1}O_{2.7}、Sn_{0.8}Si_{0.5}B_{0.3}P_{0.2}Al_{0.1}Cs_{0.1}O_{2.95}、Sn_{0.8}Si_{0.7}P_{0.3}O_{2.95}、Sn_{0.8}Si_{0.7}P_{0.3}Al_{0.1}O_{3.1}、SnSi_{0.5}B_{0.3}Zr_{0.1}O_{2.65}、Sn_{0.8}Si_{0.6}P_{0.2}Zr_{0.1}O_{2.7}、Sn_{0.8}Si_{0.6}B_{0.2}P_{0.1}Zr_{0.1}O_{2.75}

【0086】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

16

【0087】電極合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものを好む。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01μm以上、20μm以下が好ましく、0.02μm以上、10μm以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、1～15μmの黒鉛粒子を併用すると好ましい。

【0088】導電剤の電極合剤層への添加量は、負極材料または正極活物質に対し1～50重量%であることが好ましく、特に2～30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3～20重量%であることが特に好ましい。

【0089】電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、ス

チレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションを挙げることが出来る。

【0090】特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものをを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01～5μmのものをを用いるのがより好ましく、0.05～1μmのものをを用いるのが特に好ましい。

【0091】これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30重量%が好ましく、特に2～10重量%が好ましい。

【0092】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0093】イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。

【0094】圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸カルシウム等の炭酸塩が代表例である。

【0095】次に、正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質（もしくは負極材料）含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層と正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層から構成される場合である。

【0096】正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層には、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質（もしくは負極材料）含有層の間にある中間層、正極活物質（もしくは負極材料）含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本明細書においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0097】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。負極において、リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を

有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることが出来る。水不溶性の粒子としては、種々の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100ppm以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。

【0098】保護層に含まれる粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

【0099】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることが出来る。これらの水不導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以下が好ましい。

【0100】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が0.02μm以上、20μm以下が好ましく、0.1μm以上、10μm以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0101】炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0102】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロン微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォーステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0103】正（負）の電極シートは正（負）極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。

【0104】合剤の調製は正極活物質（あるいは負極材料）および導電剤を混合し、結着剤（樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの）、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシ

エイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5~10、正極では7~12が好ましい。

【0105】塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることが出来る。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000 μ mである。

【0106】塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。乾燥温度は80~350 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、特に100~260 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましい。乾燥後の含水量は2000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。

【0107】電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200 $^{\circ}$ Cが好ましい。

【0108】セパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルローズ系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロンとの混合体、ポリエチレンとテフロンとの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1 μ m、厚みが5~50 μ mの微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルム

を張り合わせた複合フィルムを挙げることができる。

【0109】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。

【0110】リチウム塩としては、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiB₁₀Cl₁₀、LiOSO₂C_nF_{2n+1}で表されるフルオロスルホン酸(nは6以下の正の整数)、LiN(SO₂C_nF_{2n+1})(SO₂C_mF_{2m+1})で表されるイミド塩(m, nはそれぞれ6以下の正の整数)、LiN(SO₂C_pF_{2p+1})(SO₂C_qF_{2q+1})(SO₂C_rF_{2r+1})で表されるメチド塩(p, q, rはそれぞれ6以下の正の整数)、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiAlCl₄、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi塩を上げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでもLiBF₄及び/あるいはLiPF₆を溶解したものが好ましい。

【0111】支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0112】溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。

【0113】電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液にLiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄および/またはLiPF₆を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネ

ートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0114】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。

【0115】無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

【0116】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体が該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0117】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N' -置換イミダリジノン、エチレンジリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0118】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0119】電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は充分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解液の調整は、露点がマイナス 30°C 以下の乾燥空気中もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分の量は、 $0.1\sim500\text{ppm}$ 、より好ましくは $0.2\sim100\text{ppm}$ である。

【0120】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0121】電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（ SUS304 、 SUS304L 、 SUS304N 、 SUS316 、 SUS316L 、 SUS430 、 SUS444 等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。

【0122】電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えつけても良い。

【0123】リード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることができる。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0124】ガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが

50 好ましい。

【0125】電池は、前述の電極群を電池缶に挿入、電解質を注入、電池缶をかしめて封口した後、活性化前にエージングする。電解質の注入から、電池缶をかしめて封口するまでの工程を20℃以下で行うことが好ましい。

【0126】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び／または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化前のエージングは20℃以上、60℃以下の温度で、1日以上10日以下行うのが好ましい。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時（たとえば、端子電圧4.0V～4.2V）のリチウム挿入量の50～120%（たとえば、端子電圧で3.5V～4.4V）を挿入するように充電するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができる。

【0127】電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0128】電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0129】電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、

自動車等に使用されることが好ましい。

【0130】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0131】〔正極合剤ペーストの作成〕炭酸リチウムと四酸化三コバルトを3：2のモル比で混合したものをアルミナるつぽに入れ、空气中、毎分2℃の昇温速度で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の昇温速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕し、正極活物質である LiCoO_2 を生成した。 LiCoO_2 は、中心粒子サイズ5 μm の粉末50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度が0.6mS/m、pHが10.1、窒素吸着法による比表面積が0.42m²/gであった。 LiCoO_2 を200gとアセチレンブラック7gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を90gを加え混練混合し、さらに水を70gと2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）を6g加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0132】〔負極合剤ペーストの作成〕負極活物質として $\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{Po}_{0.2}\text{Cs}_{0.05}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.28}$ を200g、導電剤（人造黒鉛）40gをホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液100g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水100gを加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

【0133】〔負極保護層ペーストの作成〕アルミナ85g、人造黒鉛9gを濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液300gに加え、混練混合し作成した。

【0134】〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ20 μm の有孔性アルミニウム箔集電体の両面に、片側当たりの正極活物質換算の塗布量約240g/m²で塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮後のシートの厚みが170 μm になるように圧縮成型した。その後、所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点；-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて加熱し、電極温度約210℃で充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。

【0135】同様に、18 μm の銅箔集電体の両面に、負極合剤ペーストと負極保護層ペーストを塗布した。この時、負極合剤ペーストが集電体側に、負極保護層ペーストが最上層になるように塗布した。片側当たりの負極材料換算の塗布量は約80g/m²、保護層の固形分塗布量が15g/m²で、ローラープレス機での圧縮後のシートの厚みが110 μm である負極シートを作成し

た。

【0136】この負極シートの両面に、又は片面にリチウム金属（純度99.8%）箔を必要に応じて貼り付けた。

【0137】〔電解液調製〕アルゴン雰囲気、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gのLiBF₄、12.1gのLiPF₆を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフィsher水分測定装置で測定）、遊離酸分は24p.p.m（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

【0138】〔シリンダー電池の作成〕図3に示したようなシリンダー電池を作製した。正極シート3、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター（宇部興産製、EF4500）4、負極シート2およびセパレーター4の順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶1に収納した後、電池缶内に上記電解液を注入し、正極端子を有する電池蓋13をガスケット7を介してかしめて円筒型電池を作成した。

【0139】以上のような工程で作製した非水電解質リチウム二次電池の電位ムラを以下のような方法で測定し*

*た。

【0140】〔電位ムラ測定方法〕

① 測定する電池を4.1Vに充電する。

【0141】② 測定電池を分解し、正極シートと負極シートを別々にする。

【0142】③ 東亜電波工業株式会社製インテリジェントレコーダーを電圧測定モードにし、負極測定時にはレンジを0-0.5Vに正極測定時にはレンジを4.0-4.5Vに設定し、片方の端子に導線を接続し、その先を負極シートのリード部分接続する。

【0143】④ もう片方の端子にも導線を接続し、その先にみの虫クリップを取り付け、さらにその先端に金属リチウムの小片を取り付ける。

【0144】⑤ 電極シートを平らに伸ばし、ポリエチレン等絶縁物の上に置き、その上にセパレータを電極シートがすべて覆いつくされるように置く。

【0145】⑥ セパレータの上より電解液をスポイトで3ccほど垂らし万遍なく広げる。

【0146】⑦ レコーダをスタートさせ、金属リチウム小片をセパレータ上に接触させつつ測定したい方向（長手方向、幅方向）に1mm/secほどのスピードでスキャンさせ、電位を測定する。

【0147】（実施例1）〔表1〕に示すサンプルNo. 1~12の12個の電池について上記の電位ムラ測定を行うと共に量産適性を調べ、その結果を〔表1〕に記した。

【0148】

〔表1〕

実施例1									
サンプルNo	Li箔厚み	Li片巾	Li片貼りピッチ	貼り方	Li厚み変動率	Cu箔の孔	電位ムラ	量産適性	
1	45μm	4mm	10mm	両面イレコ貼	15%	なし	△	△	
2	"	"	"	"	"	有り	○	△	
3	"	8mm	20mm	"	"	なし	×	○	
4	"	"	"	"	"	有り	○	○	
5	"	"	10mm	片面	"	なし	×	×	性能NG
6	"	"	"	"	"	有り	○	○	
7	"	16mm	20mm	"	"	なし	×	×	性能NG
8	"	"	"	"	"	有り	○	◎	
9	36μm	全面		"	"	なし	×	×	性能NG
10	"	"	"	"	"	有り	◎	◎	
11	"	"	"	"	5%	"	◎◎	◎	
12	"	"	"	"	25%	"	△	◎	
注 電位ムラのランクは正極に対向している部分の負極の電位測定を電極を裏表共に長手方向に連続的に行い、電位の最高値と最低値の差を電位ムラの大きさとし、下記の通りにランクづけした。									
×× = 100mV以上									
× = 50~100mV									
△ = 30~50mV									
○ = 20~30mV									
◎ = 10~20mV									
◎◎ = 10mV以下									

【0149】負極集電体（Cu箔）は、孔がないものより50%以上孔があるものの方が電位ムラが小さく好ましい。リチ

ウムイオンは、負極集電体の孔を通り、負極の表面と裏面の間を自由に移動できるので、電位ムラが小さくなる。

【0150】サンプルNo. 1及び2は、Li片巾が4mmであり、Li片チップが10mmであるので、Li箔が負極合剤層の表面の40% (= 4mm/10mm) を被覆している。サンプルNo. 3及び4は、Li片巾が8mmであり、Li片チップが20mmであるので、Li箔が負極合剤層の表面の40% (= 8mm/20mm) を被覆している。サンプルNo. 5及び6は、Li片巾が8mmであり、Li片チップが10mmであるので、Li箔が負極合剤層の80% (= 8mm/10mm) を被覆している。同様に、サンプルNo. 7及び8は、Li箔が負極合剤層の80% (16mm/20mm) を被覆し、サンプルNo. 9～12は、Li箔が負極合剤層の100%を被覆している。Li箔が負極合剤層の80%以上を被覆しているものが、電位ムラが小さく、量産適性に優れている。

【0151】Li箔の厚みは、サンプルNo. 1～8が*

*45μmであり、サンプルNo. 9～12が36μmである。Li箔の厚み変動率は、サンプルNo. 1～10が15%であり、サンプルNo. 11が5%であり、サンプルNo. 12が25%である。Li箔の厚みが60μm以下、かつ厚み変動率が平均厚みに対して20%以下であるものが、好ましい。さらに、Li箔の厚みが10～40μm、かつ厚み変動率が10%以下のものが、より好ましい。

【0152】Li箔は、負極の両面に貼るよりも、片面に貼る方が量産適性に優れ、好ましい。

【0153】(実施例2) [表2]に示すサンプルNo. 1～8の8個の電池について上記の電位ムラ測定を行うと共に、負極をスリットする工程において発生する屑の量の度合いを調べた。サンプルNo. 1～8は、負極集電体(Cu箔)の孔の開口率及び孔の大きさが異なる。負極の片面の表面には、36μm厚のLi箔を全面に貼り付けた。

【0154】

[表2]

実施例2				
36μm厚のLi箔を片面に全面貼りした。				
サンプルNo	Cu箔孔開口率	孔の大きさ	電位ムラ	スリット時の合剤屑発生度
1	0.05%	0.001cm ²	△	なし
2	0.01%	"	○	なし
3	10%	"	◎	なし
4	15%	"	◎	有り
5	5%	0.00000001cm ²	×～△	なし
6	"	0.0000001cm ²	○	なし
7	"	0.01cm ²	◎	なし
8	"	0.1cm ²	◎	有り

【0155】負極集電体(Cu箔)の孔の開口率が0.1%以上、10%以下であり、孔の大きさが 1×10^{-7} cm² 以上、 1×10^{-2} cm² のものが、電位ムラが小さく、スリット工程時の屑の発生が少ないので好ましい。

【0156】(実施例3)以下のサンプルNo. 1～4の4個の電池を作成した。各電池の負極集電体(Cu箔)は孔を有し、その孔の開口率は5%であり、孔の大きさは0.001cm² である。負極の片面には、原則として36μm厚のLi箔を全面に貼った。全ての電池は、巻回群の最外周がセパレータで覆われている。

【0157】サンプルNo. 1:負極は、表裏面とも同じ長さの負極合剤を塗設した。巻回した時に最外周は正極合剤層よりもさらに外側に負極合剤層があり、かつ最内周は正極合剤層よりもさらに内側に負極合剤層があるように巻いた。Li箔は、負極の外面のみに全面貼りした。

【0158】サンプルNo. 2:サンプルNo. 1と同様に作った。ただし、図2に示すように、負極の最外周は内側にのみ負極合剤層を塗設し、負極の最内周は、外

側にのみ負極合剤層を塗設し、かつその部分にはLi箔の貼り付け量を半分にした。すなわち、その部分には負極集電体上に4mm巾のLi片を8mmピッチで貼り付けた。

【0159】サンプルNo. 3:負極は、表裏面とも同じ長さの負極合剤を塗設した。巻回した時に最外周は負極合剤層よりもさらに外側に正極合剤層があり、かつ最内周は負極合剤層よりもさらに内側に正極合剤層があるように巻いた。正極のその最外周部分は、内面にのみ正極合剤層を塗設し、かつ正極の最内周部分は外面のみに正極合剤層を塗設した。Li箔は、負極の外面にのみ負極合剤層の全長に渡り全面貼りした。

【0160】サンプルNo. 4:サンプルNo. 3と同様に作成した。ただし、Li箔は負極の内面にのみ全面貼りした。

【0161】[表3]に示す活性化前のエージング条件により、サンプルNo. 1～4をエージング処理(前処理、活性処理、後処理を含む)し、負極内にリチウムを拡散させた。[表3]に、その時に、Li箔が溶解せずに残った程度及びサイクル寿命を調べた結果を示す。

サイクル寿命は、500サイクルの充放電後の容量維持率を表す。 * 【0162】

* 【表3】

実施例3			
サンプルNo.	活性化前のエージング条件	Li箔の溶解残りの程度	サイクル寿命 (500Cy後の容量維持率)
1	50℃14日	○ (溶け残りなし)	48%
2	"	"	60%
3	"	"	61%
4	"	△ (やや溶け残り有り)	58%
3	50℃7日	○ (溶け残りなし)	65%

【0163】サンプルNo. 1よりもサンプルNo. 2の方がサイクル寿命が長い。サンプルNo. 1は、最外周の負極両面に負極合剤層が設けられている。その外側面の負極合剤層は、正極が対向していないので、その部分で無駄なエネルギーが放出され、サイクル寿命が短くなる。サンプルNo. 2は、正極が対向しない負極の部分には負極合剤層を設けないので、充放電の効率が高くなり、サイクル寿命が長くなる。その部分では、負極集電体の片面にのみ負極合剤層が設けられているので、両面に負極合剤層が設けられている部分に比べ、Li箔の量は半分でよい。負極集電体上のLi箔は、集電体の孔を通り、逆側の面の負極合剤層に拡散する。

【0164】サンプルNo. 3及び4を同条件でエージングした場合、サンプルNo. 3よりもサンプルNo. 4の方がLi箔の溶解残りが小さく、サイクル寿命が長い。すなわち、Li箔は、電極（好ましくは負極）の外面に貼るのが好ましい。

【0165】サンプルNo. 3において、活性化前のエージング条件は、50℃14日より50℃7日の方がサイクル寿命が長い。活性化前のエージング条件は、20℃以上、60℃以下の温度、1日以上10日以下の時間が好ましい。

【0166】

【発明の効果】本発明によれば、有孔集電体の両面に合剤層を設けることにより、正極又は負極を形成する。有孔集電体の孔を通して、両面の合剤層の間をリチウムイオンが移動することができるので、電位ムラが小さく、電池の性能が向上する。

【0167】また、有孔集電体を有する負極又は正極の少なくとも片面の表面にリチウム金属箔を圧着することにより、リチウムは集電体の孔を通して集電体の両面の合剤層に拡散可能である。必ずしも、負極又は正極の両面にリチウム金属箔を圧着する必要はない。リチウム合剤層に拡散させることにより、合剤層が活性化する。

【図面の簡単な説明】

【図1】巻回前の巻回電極群の断面図である。

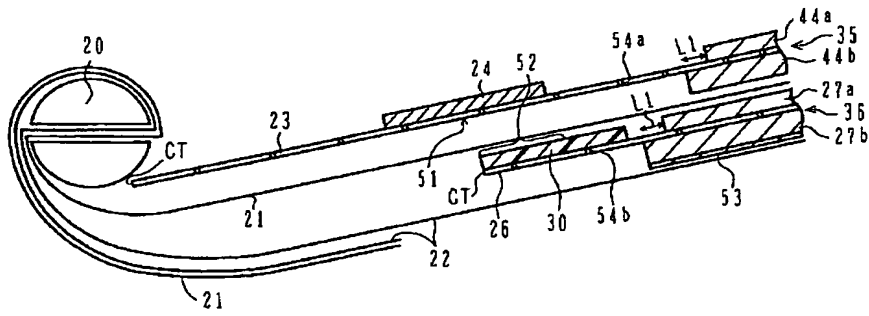
【図2】巻回電極群の上面図である。

【図3】円筒型電池の断面図である。

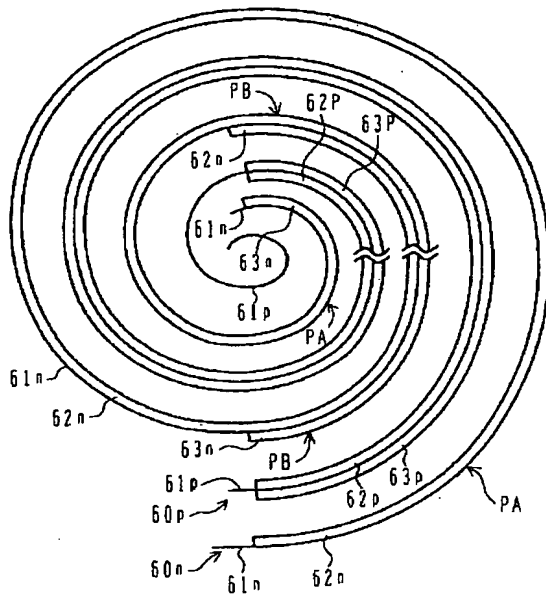
【符号の説明】

- 1 電池缶
- 2 負極
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 下部絶縁板
- 6 上部絶縁板
- 7 ガスケット
- 8 正極リード
- 9 防爆弁体
- 10 電流遮断スイッチ
- 10a 第一導通体
- 10b 第二導通体
- 10c 絶縁リング
- 11 PTCリング
- 13 端子キャップ
- 15 溶接プレート
- 16 絶縁カバー
- 20 巻芯
- 21、22 セパレータ
- 23 正極集電体
- 24 正極リード
- 26 負極集電体
- 27 負極合剤
- 30 絶縁性材料
- 35 正極シート
- 36 負極シート
- 53 リチウム箔
- 54a、54b 孔
- 60n 負極
- 60p 正極
- 61n 負極集電体
- 61p 正極集電体
- 62n 内側面の負極合剤
- 62p 内側面の正極合剤
- 63n 外側面の負極合剤
- 63p 外側面の正極合剤

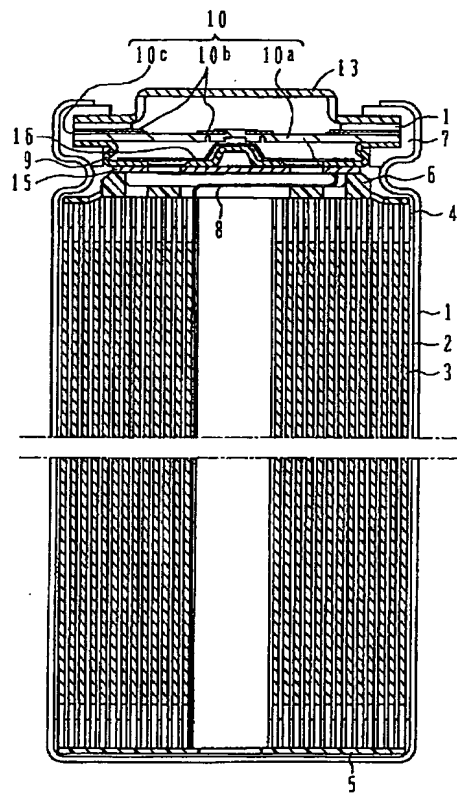
【図 1】



【図 2】



【図 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.